

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228061

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 211/50		9280-4H		
209/36				
211/52		9280-4H		
G 02 F 1/1337	5 2 0	9225-2K		
// C 07 C 205/45		7188-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-259341	(71)出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(22)出願日	平成5年(1993)9月22日	(72)発明者	中山 実 熊本県水俣市陣内2丁目11番1号
(31)優先権主張番号	特願平4-351340	(72)発明者	澤井 俊哉 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地
(32)優先日	平4(1992)12月7日	(72)発明者	早川 雅治 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	村田 鎮男 千葉県市原市椎津545-9
		(72)発明者	阿部 幸乃 千葉県市原市山田橋756-9
		(74)代理人	弁理士 野中 克彦

(54)【発明の名称】 ジアミノ化合物およびその製造方法

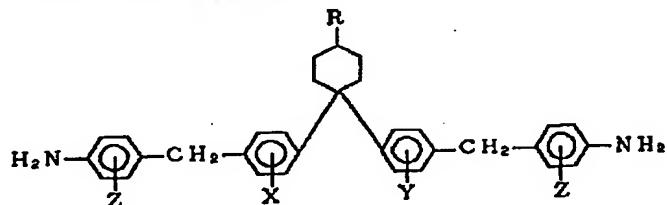
(57)【要約】

【目的】 残像現象が発生せず、電圧保持率に優れた液晶配向膜を得られるポリアミド原料を得るのに適したジア

ミノ化合物およびその製造方法を提供することである。

【構成】 一般式

【化1】



(式中、Rは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基を表す。また、X、Y、Zは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基またはフッ素を表し、これらは、相互に同じであっても一部もしくは全部が異なっていてもよく、これらの置換基の付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

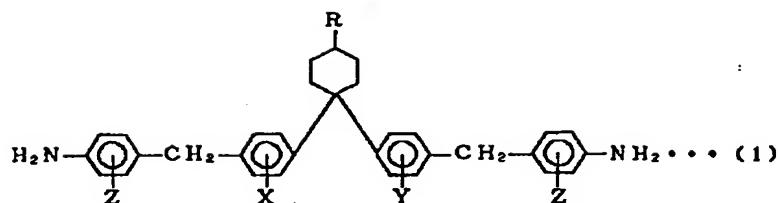
で示されるジアミノ化合物およびその製造方法。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式



(式中、Rは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基を表す。また、X、Y、Zは、水素もしくは炭素数1～3のアルキル基またはフッ素を表し、これらは、相互に同じであっても一部もしくは全部が異なっていてもよく、これらの置換基の付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

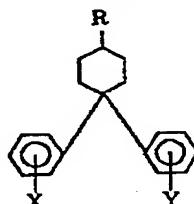
で表されるジアミノ化合物。

【請求項2】一般式

※ 【化2】

※

... (2)



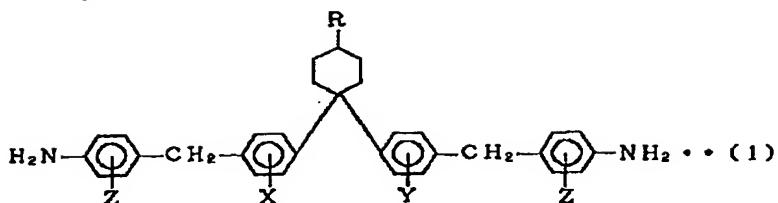
(式中、Rは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基を表す。また、X、Yは、水素もしくは炭素数1～3のアルキル基またはフッ素を表し、これらは、相互に同じであっても一部もしくは全部が異なっていてもよく、これらの置換基の付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

で表されるジフェニルシクロヘキサン誘導体に、一般式 ★ ★ 【化3】



(式中、Zは、水素もしくは炭素数1～3のアルキル基またはフッ素を表し、置換基Zの付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

で表されるパラニトロベンゾイルクロライド誘導体を縮40とを特徴とする、一般式
合させた後、カルボニル基およびニトロ基を還元するこ 【化4】



(式中、Rは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基を表す。また、X、Y、Zは、水素もしくは炭素数1～3のアルキル基またはフッ素を表し、これらは、相互に同じであっても一部もしくは全部が異なっていてもよく、これらの置換基の付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

で表されるジアミノ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶配向膜に適したジアミノ化合物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】時計や電卓に用いられている液晶表示素子には、上、下2枚で一対をなす電極基板の間でネマチック液晶分子の配列方向を90度に捻った構造のツイスト・ネマチック（以下、TNと略す。）モードが主に採用されている。また、ねじれ角を180～300度と大きくしたスーパーツイステッドネマチック（以下STNと略す）モードも開発され、大画面でも表示品位の良好な液晶表示素子が得られるようになった。さらに、近年では、マトリクス表示やカラー表示等を行うようになってきたため、多数の画素電極とこれらのON-OFFを行うことのできるアクティブ型ツイストネマチックモードを採用したMIM（金属-絶縁相-金属）素子や、TFT（電界効果型薄膜トランジスタ）素子の開発が盛んになってきた。

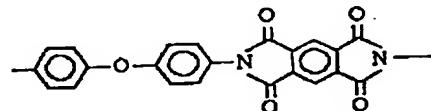
【0003】これらのモード全てに共通する問題として、同一画面を長時間表示した後、他の画面に移ると前の画像が残像として残る現象が生じることである。特に、高品質の液晶表示素子を得るために、この残像現象を改善することが非常に重要な問題である。残像現象の原因は、液晶表示素子に印加されるDC成分により、配向膜表面の液晶中に含まれる不純物のイオン成分による電気二重層が生じ、上下の基板の間で電荷の偏りが生じ、その偏りが安定に保たれることによる電位差が原因であると考えられる。特に、TFT素子においては、素子の特性上、DC成分を除去することができないので、残像現象は、TN、STNよりも目立ちやすく深刻である。またTFTモードにおいては、画面のちらつきを防止するために高い電圧保持率が要求される。

【0004】このような液晶表示素子に使用される配向

膜として、おもにポリイミドやポリアミドなどの有機系の膜が用いられており、特開昭51-65960号公報では、

【0005】

【化5】



【0006】で表される反復単位を有するポリイミド樹脂を用いた液晶配向膜を備えた液晶表示素子が開示されている。しかし、この様なポリエーテル化合物を用いて得られるポリイミド配向膜を用いた素子では、残像現象が発生しやすい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点を解決することであり、残像現象がなく、電圧保持率の優れた液晶配向膜が得られるポリイミド原料を得るのに適したジアミノ化合物およびその製造方法を提供することである。

【0008】

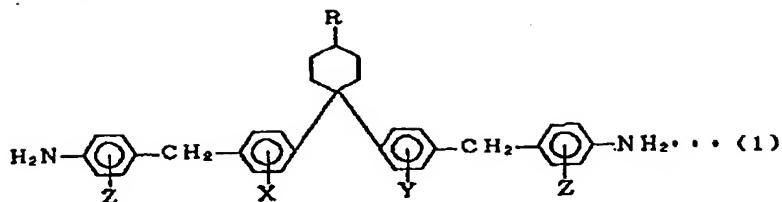
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究開発を進めた結果、残像現象は、配向膜表面の極性と相関があり、配向膜用のポリイミド原料として、この極性を小さくすることのできるある特定の構造を有するジアミノ化合物を用いることにより、残像現象が抑えられることを見いだし、本発明を完成させた。該ジアミノ化合物とは、-O-、-SO₂-の様な極性原子は持たず、アミンの分子量を大きくすることによってイミド基の割合を相対的に減らし、極性成分の割合を極力小さくしたものである。

【0009】本発明の内容をさらに詳細に説明すると、

1) 一般式

【0010】

【化6】



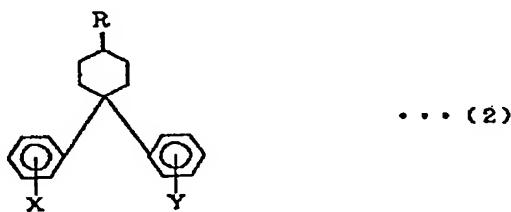
(式中、Rは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基を表す。また、X、Y、Zは、水素もしくは炭素数1～3のアルキル基またはフッ素を表し、これらは、相互に同じであっても一部もしくは全部が異なっていてもよく、これらの置換基の付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

【0011】で表されるジアミノ化合物。

2) 一般式

* 【0012】

* 【化7】



(式中、Rは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基を表す。また、X、Yは、水素もしくは炭素数1～3のアルキル基またはフッ素を表し、これらは、相互に同じであっても一部もしくは全部が異なっていてもよく、これらの置換基の付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

【0013】で表されるジフェニルシクロヘキサン誘導体、一般式

* 【0014】

*30 【化8】



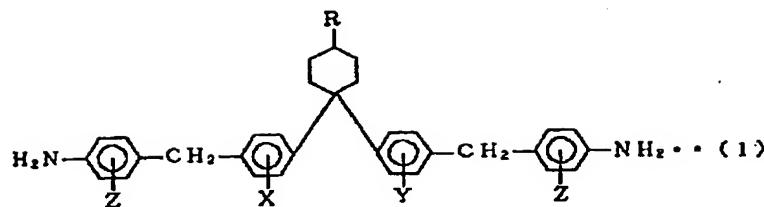
(式中、Zは、水素もしくは炭素数1～3のアルキル基またはフッ素を表し、置換基Zの付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

【0015】で表されるバラニトロベンゾイルクロライド誘導体を縮合させた後、カルボニル基およびニトロ基

を還元することを特徴とする、一般式

【0016】

【化9】



(式中、Rは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基を表す。また、X、Y、Zは、水素もしくは炭素数1～8のアルキル基またはフッ素を表し、これらは、相互に同じであっても一部もしくは全部が異なっていてもよい、これらの置換基の付く位置は、オルト位もしくはメタ位のどちらであってもよい。)

【0017】で表されるジアミノ化合物の製造方法である。

【0018】本発明のジアミノ化合物は、前記(1)式で表されるものであり、具体例をあげると、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-ブロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-オクチルシクロヘキサン、

【0019】1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-メチルベンジル)フェニル]-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-メチルベンジル)フェニル]-4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-メチルベンジル)フェニル]-4-ブロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-メチルベンジル)フェニル]-4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-メチルベンジル)フェニル]-4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-メチルベンジル)フェニル]-4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-メチルベンジル)フェニル]-4-オクチルシクロヘキサン、

【0020】1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-メチルフェニル]-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-メチルフェニル]-4-エチルシクロヘキサン、

-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-メチルフェニル]-4-ブロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-メチルフェニル]-4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-メチルフェニル]-4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-メチルフェニル]-4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-メチルフェニル]-4-オクチルシクロヘキサン、
 【0021】1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-2-メチルフェニル]-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-2-メチルフェニル]-4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-2-メチルフェニル]-4-ブロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-2-メチルフェニル]-4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-2-メチルフェニル]-4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-2-メチルフェニル]-4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-2-メチルフェニル]-4-オクチルシクロヘキサン、
 【0022】1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-メチルベンジル)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-エチルベンジル)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-ブロビルベンジル)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノ-3-フルオロベンジル)フェニル]シクロヘキサン、
 【0023】1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-メチルフェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-エチルフェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンジル)-3-フルオロベンジル]シクロヘキサン、

ベンジル) - 3-プロビルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-フルオロフェニル] シクロヘキサン、

【0024】 1, 1-ビス [4- (4-アミノ-3-エチルベンジル) フェニル] - 4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノ-3-プロビルベンジル) フェニル] - 4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノ-3-フルオロベンジル) フェニル] - 4-メチルシクロヘキサン、

【0025】 1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-エチルフェニル] - 4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-プロビルフェニル] - 4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-フルオロフェニル] - 4-メチルシクロヘキサン、

【0026】 1, 1-ビス [4- (4-アミノ-3-エチルベンジル) フェニル] - 4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-プロビルフェニル] - 4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノ-3-フルオロベンジル) フェニル] - 4-エチルシクロヘキサン、

【0027】 1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-エチルフェニル] - 4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-プロビルフェニル] - 4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-フルオロフェニル] - 4-エチルシクロヘキサン、

【0028】 1, 1-ビス [4- (4-アミノ-3-エチルベンジル) フェニル] - 4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノ-3-プロビルベンジル) フェニル] - 4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノ-3-フルオロベンジル) フェニル] - 4-プロビルシクロヘキサン、

【0029】 1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-エチルフェニル] - 4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-プロビルフェニル] - 4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノベンジル) - 3-フルオロフェニル] - 4-プロビルシクロヘキサン、などがある。

【0030】 本発明のジアミノ化合物の製造について、具体的に説明する。本発明で用いられるジフェニルシクロヘキサンもしくはその誘導体は、前記(2)式で表されるものであり、具体例として、1, 1-ジフェニルシクロヘキサン、1, 1-ジフェニル-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ジフェニル-4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ジフェニル-4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ジフェニル-4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ジフェニル-4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ジフェニル-4-ヘキシルシクロヘキサン、

1, 1-ジフェニル-4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ジフェニル-4-オクチルシクロヘキサン、
【0031】 1, 1-ビス (2-メチルフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチルフェニル) - 4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチルフェニル) - 4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチルフェニル) - 4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチルフェニル) - 4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチルフェニル) - 4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチルフェニル) - 4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチルフェニル) - 4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-メチルフェニル) - 4-オクチルシクロヘキサン、

【0032】 1, 1-ビス (3-メチルフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチルフェニル) - 4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチルフェニル) - 4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチルフェニル) - 4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチルフェニル) - 4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチルフェニル) - 4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチルフェニル) - 4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチルフェニル) - 4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチルフェニル) - 4-オクチルシクロヘキサン、

【0033】 1, 1-ビス (2-エチルフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (2-エチルフェニル) - 4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-エチルフェニル) - 4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-エチルフェニル) - 4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-エチルフェニル) - 4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-エチルフェニル) - 4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-エチルフェニル) - 4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-エチルフェニル) - 4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-エチルフェニル) - 4-オクチルシクロヘキサン、

【0034】 1, 1-ビス (3-エチルフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-エチルフェニル) - 4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-エチルフェニル) - 4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-エチルフェニル) - 4-プロビルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-エチルフェニル) - 4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-エチルフェニル) - 4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-エチルフェニル) - 4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-エチルフェニル) - 4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-エチルフェニル) - 4-オクチルシクロヘキサン、

11

【0035】 1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) -4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) -4-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) -4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) -4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) -4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) -4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-プロピルフェニル) -4-オクチルシクロヘキサン、

【0036】 1, 1-ビス (3-プロピルフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-プロピルフェニル) -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-プロピルフェニル) -4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-プロピルフェニル) -4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-プロピルフェニル) -4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-プロピルフェニル) -4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-プロピルフェニル) -4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-プロピルフェニル) -4-オクチルシクロヘキサン、

【0037】 1, 1-ビス (2-フルオロフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (2-フルオロフェニル) -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-フルオロフェニル) -4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-フルオロフェニル) -4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-フルオロフェニル) -4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-フルオロフェニル) -4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-フルオロフェニル) -4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (2-フルオロフェニル) -4-オクチルシクロヘキサン、

【0038】 1, 1-ビス (3-フルオロフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フルオロフェニル) -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フルオロフェニル) -4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フルオロフェニル) -4-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フルオロフェニル) -4-ベンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フルオロフェニル) -4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フルオロフェニル) -4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フルオロフェニル) -4-オクチルシクロヘキサン、などがあげられる。

【0039】 また、必要に応じてこれらの2種以上の化

10

20

30

40

50

12

合物を併用しても良い。これらのジフェニルシクロヘキサンもしくはその誘導体は、ジフェニルシクロヘキサンノン誘導体のカルボニル基の還元や、ジフェニルシクロヘキサンノン誘導体とアルキルマグネシウムハライドとのグリニヤール反応で生成したアルコール体を脱水し、さらに生じた二重結合を接触水素還元などの方法で還元すること、あるいはジフェニルシクロヘキサンノン誘導体とアルキルリチウムとの反応で生成したアルコール体を脱水し、さらに生じた二重結合を接触水素還元などの方法で還元することによって、容易に得られる。

【0040】 本発明で用いられるバラニトロベンゾイルクロライドもしくはその誘導体は、前記(3)式で表されるものであり、具体例として、4-ニトロベンゾイルクロライド、2-メチル-4-ニトロベンゾイルクロライド、2-エチル-4-ニトロベンゾイルクロライド、2-ブロピチル-4-ニトロベンゾイルクロライド、2-フルオロ-4-ニトロベンゾイルクロライド、3-メチル-4-ニトロベンゾイルクロライド、3-エチル-4-ニトロベンゾイルクロライド、3-ブロピチル-4-ニトロベンゾイルクロライド、3-フルオロ-4-ニトロベンゾイルクロライド、などがあげられる。また、必要に応じてこれら2種以上の化合物を併用しても差し支えない。

【0041】 ジフェニルシクロヘキサンもしくはその誘導体とバラニトロベンゾイルクロライドもしくはその誘導体との反応には、通常、触媒が使用される。触媒には、 AlCl_3 、 SbCl_5 、 FeCl_3 、 TeCl_2 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 BiCl_3 、 ZnCl_2 等があげられるが、反応性の面から AlCl_3 が好ましい。また、反応にあたっては、必要に応じて溶媒が使用される。該溶媒には、二硫化炭素、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、ニトロベンゼン等があるが、ニトロベンゼンが好ましい。

【0042】 反応は、無溶媒もしくは溶媒中で、触媒とバラニトロベンゾイルクロライドもしくはその誘導体とを攪拌混合し、0℃から150℃でジフェニルシクロヘキサンもしくはその誘導体(必要に応じて溶媒に溶解させたもの)を滴下し、反応させる。反応速度が低下したときは、反応温度をあげてもよいが、150℃を越えない範囲で行わなくてはならない。反応終了後、触媒を失活させるため、反応混合液を氷に注ぎ、水洗、蒸留、水蒸気蒸留などで溶媒等を除き、精製することにより1, 1-ビス [4-(4-アミノベンジル)フェニル] シクロヘキサン誘導体が得られる。

【0043】 カルボニル基の還元は、トリフルオロメタンスルホン酸、四塩化チタン等の触媒の存在下、トリアルキルシラン、具体的にはトリエチルシラン等を反応させることにより行うことが出来る。その時の反応温度は、0℃から100℃の間が好ましい。反応にあたっては、溶媒を使用しても良く、ジクロロメタン、クロロホ

ルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素が好ましい。ニトロ基の還元には、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン等の溶媒中で、白金・カーボン、酸化白金、ラネニッケル、パラジウム・カーボン(以下Pd-Cと略す)等の触媒を用い、常圧または加圧下、10~80°Cで水素還元することにより行われる。前記式(2)、(3)の置換基R、X、YおよびZを適宜選択する事により、目的のジアミノ化合物を製造することができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明の化合物に関して、実施例により、より詳細に例示するとともに、この化合物を用いることにより得られる製品、すなわちポリイミド樹脂の液晶配向膜を応用例として示すが、本発明ではこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】以下に示す応用例および応用比較例において、残像現象の度合は、C-Vカーブ法を用いて測定した。C-Vカーブ法は、液晶セルに25mV、1kHzの交流を印加し、さらに周波数0.0036Hzの直流の三角波(以下、DC電圧という。)を重たんさせ、DC電圧を-10Vから10Vの範囲で掃引することにより変化する容量Cを記録する方法である。DC電圧を正側(0→10V)に掃引すると、容量は大きくなる。次に負側(10→0V)に掃引すると、容量は小さくなる。0より負側(0→-10V)に掃引すると、また容量は大きくなり、正側(-10→0V)に掃引するとまた小さくなる。これを数サイクル繰り返した後の波形は、図1のようになる。液晶配向膜表面に電荷の偏りが生じ、この偏りが安定化した場合、電圧が正側、負側両方においてヒステリシスカーブを描く。残留電荷は、正側、負側両方でC-V曲線に接線を2本づつひき、これらとそれぞれDC電圧0のときの容量(C₀)との交点(α₁~α₄)をそれぞれ求め、正側は|α₁-α₂|、負側は|α₃-α₄|の各2点間の電圧差を求めた後、これらの平均の電圧差、すなわち(|α₁-α₂|+|α₃-α₄|)/2を求ることにより決定される。この値は、液晶セルの膜厚及び配向膜の膜厚が同じであれば、電荷の偏りが安定化のパラメーターとなる。すなわち残留電荷の小さい配向膜を用いるほど残像現象を緩和できる。

【0046】電圧保持率は、図2のような回路で測定した。測定方法は、ゲートパルス幅6.9μs、周波数6.0Hz、波高±4.5Vの矩形波(V_s)をソースに印加することにより変化するドレイン(V_d)をオシロスコープより読み取ることによって行った。例えば、ソースに正の矩形波が印加されると次に負の矩形波が印加されるまでの間、ドレイン(V_d)は正の値を示す。もし、保持率が100%の場合、図3に示すV_dは、点線で表される長方形の軌道をとるのだが、普通V_dは、常に0近づく実線の軌道となる。そこで、測定した軌道の面

積(V=0と軌道によって囲まれる面積)すなわち斜線部分を算出し、これを4回行ない、平均値を求めた。まったく電圧が減少しなかった場合の面積を100%として、これに対し、測定した面積の相対値を電圧保持率(%)とした。プレチルト角の測定は、クリスタルローテーション法を用いて実施した。

【0047】実施例1

塩化アルミニウム375.70gとニトロベンゼン65.0ミリリットルを混合し、氷冷下パラニトロベンゾイルクロライド212.00gを投入し、溶解させた。次に、1,1-ジフェニルシクロヘキサン78.43gのニトロベンゼン150ミリリットル溶液を30分かけて滴下した。滴下終了30分後、氷浴を外し、マントルヒーターで4時間かけて75°Cまで徐々に昇温した。液体クロマトグラフィーで反応の終了を確認したのち、反応液を2.5リットルの氷に注ぎ、次いでクロロホルム1.0リットルで抽出した。この溶液を6N-HCl水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水及び水で洗浄し、ロータリーエバボレーターでクロロホルムを除去した後、水蒸気蒸留でニトロベンゼンを除去した。酢酸エチルで再結晶することにより、黒紫色の1,1-ビス[4-(4-ニトロベンゾイル)フェニル]シクロヘキサンの結晶118.64gを得た。融点は174.2~176.1°Cであった。1,1-ビス[4-(4-ニトロベンゾイル)フェニル]シクロヘキサン106.63gをジクロロメタン1300ミリリットルに溶解し、氷冷下、四塩化チタン120gのジクロロメタン200ミリリットル溶液を1時間かけて滴下した。続いて、トリエチルシラン115.5gのジクロロメタン150ミリリットル溶液を90分かけて滴下した。滴下終了30分後、氷浴を外し、室温で4時間攪拌した。液体クロマトグラフィーで反応の終了を確認したのち、反応液を炭酸ナトリウム水溶液で中和し、水洗した。ロータリーエバボレーターでジクロロメタンを除去した後、トルエンに溶解し、アルミナカラム処理を行い、その溶出液から溶媒を留去した。濃縮物を酢酸エチル溶媒で再結晶することにより、淡黄色の1,1-ビス[4-(4-ニトロベンジル)フェニル]シクロヘキサンの結晶93.5gを得た。融点は125.4~126.5°Cであった。1,1-ビス[4-(4-ニトロベンジル)フェニル]シクロヘキサン98.93gをテトラヒドロフラン1100ミリリットルに溶解し、Pd-C触媒(5%品、水分5.9%含)9.8gを加え、常圧にて氷冷、攪拌しながら水素ガスと接触させた。水素の吸収が停止した後に、触媒を濾別し、溶液を濃縮した。濃縮物をトルエン溶媒で再結晶することにより、本発明のジアミノ化合物である、1,1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]シクロヘキサン71.71gを得た。融点は154.4~155.5°Cであった。この化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を図4に、I

Rチャートを図5に示す。

【0048】実施例2

窒素シール下、4, 4-ジフェニルシクロヘキサン54.0 gを脱水精製したテトラヒドロフラン700ミリリットルに攪拌溶解し、ドライアイス-アセトンで冷却した。次に、n-ブチルリチウム(1.6モル/リットル、ヘキサン溶液)200ミリリットルを2時間かけて滴下した。滴下終了2時間後、冷却をやめ、4時間かけて室温まで昇温した。液体クロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、反応液に300ミリリットルの飽和塩化アンモニウム水溶液を注ぎ、トルエン700ミリリットルで抽出した。この溶液を食塩水で洗浄し、ロータリーエバボレーターでトルエンを除去した。次いで、これをトルエン450ミリリットルに溶解し、イオン交換樹脂(アンバーリスト15E、オルガノ(株)製)2.8 gを混合し3時間加熱還流させた。イオン交換樹脂をろ別した後、ロータリーエバボレーターでトルエンを除去し、トルエン/ヘブタン=1/4(v/v)に溶解し、シリカゲルカラムで精製することにより、4, 4-ジフェニル-1-ブチルシクロヘキサン(4, 4-ジフェニル-1-ブチリデンシクロヘキサンを含む)32.97 gを得た。4, 4-ジフェニル-1-ブチルシクロヘキサン(4, 4-ジフェニル-1-ブチリデンシクロヘキサンを含む)32.0 gをテトラヒドロフラン200ミリリットル、酢酸300ミリリットルに溶解し、酸化白金1.0 gを加え、常圧にて水冷、攪拌しながら水素ガスと接触させた。水素の吸収が停止した後に、触媒を濾別し、水2リットルを加え、トルエン1リットルで抽出した。この溶液を水で洗浄し、ロータリーエバボレーターでトルエンを除去し、1, 1-ジフェニル-4-ブチルシクロヘキサン30.58 gを得た。塩化アルミニウム101.22 gとニトロベンゼン200ミリリットルを混合し、氷冷下パラニトロベンゾイルクロライド57.10 gを投入し、溶解させた。次に、1, 1-ジフェニル-4-ブチルシクロヘキサン30.00 gのニトロベンゼン50ミリリットル溶液を30分かけて滴下した。滴下終了30分後、氷浴を外し、マントルヒーターで5時間かけて67℃まで徐々に昇温した。液体クロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、反応液を1.5リットルの氷に注ぎ、次いでクロロホルム1.0リットルで抽出した。この溶液を6N-HCl水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水及び水で洗浄し、ロータリーエバボレーターでクロロホルムを除去した後、水蒸気蒸留でニトロベンゼンを除去した。トルエンに溶解し、シリカゲルカラムで精製することにより、1, 1-ビス[4-(4-ニトロベンゾイル)フェニル]-4-ブチルシクロヘキサン45.40 gを得た。1, 1-ビス[4-(4-ニトロベンゾイル)フェニル]-4-ブチルシクロヘキサン45.40 gをジクロロメタン660ミリリットルに溶解し、氷冷下、トリフルオロ硫酸

36. 9 gのジクロロメタン80ミリリットル溶液を1時間かけて滴下した。続いて、トリエチルシラン47.38 gのジクロロメタン80ミリリットル溶液を90分かけて滴下した。滴下終了30分後、氷浴を外し、室温で5時間攪拌した。液体クロマトグラフィーで反応の終了を確認した後、反応液を炭酸ナトリウム水溶液で中和し、水洗した。ロータリーエバボレーターでジクロロメタンを除去した後、トルエンに溶解し、アルミナカラム処理を行い、その溶出液から溶媒を留去し、1, 1-ビス[4-(4-ニトロベンゾイル)フェニル]-4-ブチルシクロヘキサン38.0 gを得た。1, 1-ビス[4-(4-ニトロベンゾイル)フェニル]-4-ブチルシクロヘキサン38.0 gをテトラヒドロフラン500ミリリットルに溶解し、Pd-C触媒(5%品、水分5.5.9%含)4.0 gを加え、常圧にて水冷、攪拌しながら水素ガスと接触させた。水素の吸収が停止した後に、触媒を濾別し、溶液を濃縮した。濃縮物をエタノール87%、メタノール13%の混合溶媒で再結晶することにより、本発明のジアミノ化合物である、1, 1-ビス[4-(4-アミノベンゾイル)フェニル]-4-ブチルシクロヘキサン14.22 gを得た。融点は58.5~60.1℃であった。この化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトル(1H-NMR)を図6に、IRチャートを図7に示す。

【0049】応用例1

攪拌装置、温度計、コンデンサー及び窒素置換装置を付した200ミリリットルの4つロフラスコに脱水精製したN-メチル-2-ピロリドン50 g、ついで1, 1-ビス[4-(4-アミノベンゾイル)フェニル]シクロヘキサン7.43 gを仕込み攪拌溶解した。これを13℃に冷却してピロメリット酸二無水物3.69 gを一度に投入し、冷却しながら攪はん反応させた。一時間後、パラアミノフェニルトリメトキシシラン0.11 gを加えて20℃で1時間攪拌反応させた。その後、反応液をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)51.1 gで希釈することによりポリアミック酸10重量%の透明溶液が得られた。この溶液の25℃における粘度は1870センチポイズであった。この溶液にブチルセロソルブとNMPとの1:1の混合溶液を加えてポリアミック酸を3重量%に希釈した後、片面にITO電極を設けた透明ガラス基盤上に回転塗布法(スピナーフラスコ)で塗布した。回転条件は5000rpm、15秒であった。塗膜後100度で10分乾燥した後、オーブン中で一時間かけて200℃まで昇温を行い、200℃で90分間加熱処理を行い、膜厚約600オングストロームポリベンジルイミドを得た。このポリベンジルイミド膜が形成された基盤2枚の塗膜面をそれぞれラビング処理し液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互いに対向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ社製TFT用液晶FB01を封入した。封入後120℃で30

分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。なお、プレチルト角の測定には、メルク社の液晶ZLI-1132を入れたセル厚20ミクロンの液晶セルを同様にして作った。この液晶素子の配向性は良好であり、クリスタルローテーション法によって測定したこの液晶のプレチルト角は7.3度であった。またこのセルの残留電荷は25℃で0.06V、保持率は97.4%であった。

【0050】応用例2

攪拌装置、温度計、コンデンサー及び空素置換装置を付した200ミリリットルの4つ口フラスコに脱水精製したN-メチル-2-ピロリドン50g、ついで1,1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]シクロヘキサン7.43gを仕込み攪拌溶解した。これを13℃に冷却してメチルシクロブタンテトラカルボン酸二無水物3.68gを一度に投入し、冷却しながら攪はん反応させた。一時間後、パラアミノフェニルトリメトキシラン0.33gを加えて20℃で1時間攪拌反応させた。その後、反応液をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)53.0gで希釈することによりポリアミック酸10重量%の透明溶液が得られた。この溶液の25℃における粘度は104.5センチポイズであった。この溶液にブチルセロソルブとNMPとの7:3の混合溶液を加えてポリアミック酸を3重量%に希釈した後、片面にITO電極を設けた透明ガラス基盤上に回転塗布法(スピナー法)で塗布した。回転条件は3000rpm、15秒であった。塗膜後100度で10分乾燥した後、オープン中で一時間かけて200℃まで昇温を行い、200℃で90分間加熱処理を行い、膜厚約600オングストロームポリベンジルイミドを得た。このポリベンジルイミド膜が形成された基盤2枚の塗膜面をそれぞれラビング処理し液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互いに対向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ社製TFT用液晶FB01を封入した。封入後120℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。なお、プレチルト角の測定には、メルク社の液晶ZLI-1132を入れたセル厚20ミクロンの液晶セルを同様にして作った。この液晶素子の配向性は良好であり、クリスタルローテーション法によって測定したこの液晶のプレチルト角は5.0度であった。またこのセルの残留電荷は25℃で0.07V、保持率は95.6%であった。

【0051】応用例3

攪拌装置、温度計、コンデンサー及び空素置換装置を付した200ミリリットルの4つ口フラスコに脱水精製したN-メチル-2-ピロリドン50g、ついで1,1-ビス[4-(4-アミノベンジル)フェニル]-4-ブチルシクロヘキサン8.36gを仕込み攪拌溶解した。これを13℃に冷却してピロメリット酸二無水物3.69gを一度に投入し、冷却しながら攪拌し反応させた。

一時間後、パラアミノフェニルトリメトキシラン0.11gを加えて20℃で1時間攪拌し反応させた。その後、反応液をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)59.4gで希釈することによりポリアミック酸10重量%の透明溶液が得られた。この溶液の25℃における粘度は1540センチポイズであった。この溶液にブチルセロソルブとNMPとの1:1の混合溶液を加えてポリアミック酸を3重量%に希釈した後、片面にITO電極を設けた透明ガラス基盤上に回転塗布法(スピナー法)で塗布した。回転条件は5000rpm、15秒であった。塗膜後100度で10分乾燥した後、オープン中で一時間かけて200℃まで昇温を行い、200℃で90分間加熱処理を行い、膜厚約600オングストロームポリベンジルイミドを得た。このポリベンジルイミド膜が形成された基盤2枚の塗膜面をそれぞれラビング処理し液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互いに対向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ社製TFT用液晶FB01を封入した。封入後120℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。なお、プレチルト角の測定には、メルク社の液晶ZLI-1132を入れたセル厚20ミクロンの液晶セルを同様にして作った。この液晶素子の配向性は良好であり、クリスタルローテーション法によって測定したこの液晶のプレチルト角は5.0度であった。またこのセルの残留電荷は25℃で0.07V、保持率は95.6%であった。

【0052】応用比較例1

2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン8.06gとピロメリット酸二無水物4.36gとパラアミノフェニルトリメトキシラン0.11gを重合し、ポリアミック酸溶液を得た。この溶液にブチルセロソルブとNMPとの1:1の混合溶液を加えてポリアミック酸を3重量%に希釈した後、片面にITO電極を設けた透明ガラス基盤上に回転塗布法(スピナー法)で塗布した。回転条件は3000rpm、15秒であった。塗膜後100度で10分乾燥した後、オープン中で一時間かけて200℃まで昇温を行い、200℃で90分間加熱処理を行い、膜厚約600オングストロームポリエーテルイミドを得た。このポリエーテルイミド膜が形成された基盤2枚の塗膜面をそれぞれラビング処理し液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互いに対向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ社製TFT用液晶FB01を封入した。封入後120℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。なお、プレチルト角の測定には、メルク社の液晶ZLI-1132を入れたセル厚20ミクロンの液晶セルを同様にして作った。この液晶素子の配向性は良好であり、クリスタルローテーション法によって測定したこの液晶のプレチルト角は3.7度であった。またこのセルの残留電荷は25℃で

19

0. 20 V、電圧保持率は 90. 0 % であった。

【0053】応用比較例2

2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] プロパン 8. 06 g とメチルシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 3. 92 g とパラアミノフェニルトリメトキシシラン 0. 11 g を重合し、ポリアミック酸溶液を得た。この溶液にブチルセロソルブと NMPとの 7 : 3 の混合溶液を加えてポリアミック酸を 3 重量% に希釈した後、片面にITO電極を設けた透明ガラス基盤上に回転塗布法（スピナー法）で塗布した。回転条件は 5000 rpm、15 秒であった。塗膜後 100 度で 10 分乾燥した後、オーブン中で一時間かけて 200 度まで昇温を行い、200 度で 90 分間加熱処理を行い、膜厚約 600 オングストロームのポリエーテルイミドを得た。このポリエーテルイミド膜が形成された基盤 2 枚の塗膜面をそれぞれラビング処理し液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互いに対向するようにセル厚 6 ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ社製 TFT 用液晶 FB01 を封入した。封入後 120 度で 30 分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。なお、プレチルト角の測定には、メルク社の液晶 ZLI-1132 を入れたセル厚 20 ミクロンの液晶セルを同様にして作った。この液晶素子の配向性は良好であり、クリスタルローテーション法によって測定したこの液晶のプレチルト角は 0. 5 度であった。またこのセルの残留電荷は 25 度で 0. 90 V、電圧保持率は 78. 0 % であった。

【0054】応用比較例3

4, 4-ジアミノフェニルエーテル 3. 46 g とビロメリット酸二無水物 4. 36 g とパラアミノフェニルトリメトキシシラン 0. 11 g を重合し、ポリアミック酸溶液を得た。この溶液にブチルセロソルブと NMPとの 1 : 1 の混合溶液を加えてポリアミック酸を 3 重量% に希釈した後、片面にITO電極を設けた透明ガラス基盤上に回転塗布法（スピナー法）で塗布した。回転条件は 3000 rpm、15 秒であった。塗膜後 100 度で 10 分乾燥した後、オーブン中で一時間かけて 200 度まで昇温を行い、200 度で 90 分間加熱処理を行い、膜厚約 600 オングストロームのポリエーテルイミドを得た。このポリエーテルイミド膜が形成された基盤 2 枚の塗膜面をそれぞれラビング処理し液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互いに対向するようにセル厚 6 ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ社製 TFT 用液

10

20

晶 FB01 を封入した。封入後 120 度で 30 分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。なお、プレチルト角の測定には、メルク社の液晶 ZLI-1132 を入れたセル厚 20 ミクロンの液晶セルを同様にして作った。この液晶素子の配向性は良好であり、クリスタルローテーション法によって測定したこの液晶のプレチルト角は 0. 5 度であった。またこのセルの残留電荷は 25 度で 0. 90 V、電圧保持率は 78. 0 % であった。

【0055】

【発明の効果】本発明により新規なジアミノ化合物およびこれらの製造方法が提供された。該ジアミノ化合物を原料として用いたポリイミド化合物は、液晶配向膜として優れた効果を有する。例えば、該ポリイミド化合物は、通常のラビング処理によって、STN 液晶表示素子に要求されている広い表示面積の基板全域にわたり均一かつ高いプレチルト角を有する液晶配向膜となる。また、該液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、残像現象の発生もなく電圧保持率に優れた高品位なものである。これは、原料のジアミノ化合物のもつフェニルシクロヘキサン環とそれに結合するアルキル基によってもたらされるものと考えられる。このような特徴をもつ本発明のジアミノ化合物は、液晶配向膜の原料中間体を主目的としてデザインされたが、その他のポリイミド、ポリアミド等の高分子化合物およびその改質にも使用可能であり、エポキシ架橋材等の他の目的に使用し、また高分子化合物に新しい特性を導入することが期待できる。

【0056】

【図面の簡単な説明】

【図1】 C-Vヒステリシス曲線を示す図である。

【図2】 電圧保持率の測定に用いられる回路図である。

【図3】 V_s は、ゲートパルス幅 6.9 μ s、周波数 60 Hz、波高±4.5 V の矩形波である。 V_o は、図2に示す回路のソースに V_s を印加し、オシロスコープより読み取った波形である。

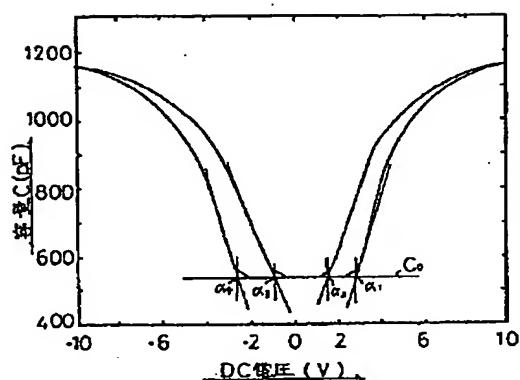
【図4】 実施例1で得られたジアミノ化合物の 1 H-NMR スペクトル図である。

【図5】 実施例1で得られたジアミノ化合物の IR チャート図である。

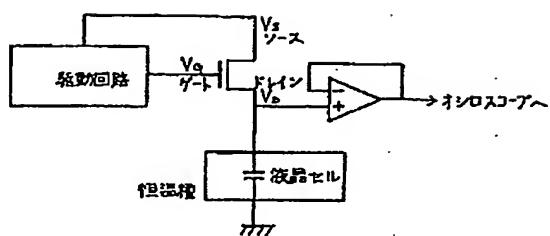
【図6】 実施例2で得られたジアミノ化合物の 1 H-NMR スペクトル図である。

【図7】 実施例2で得られたジアミノ化合物の IR チャート図である。

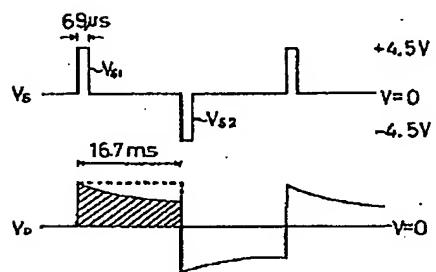
【図1】



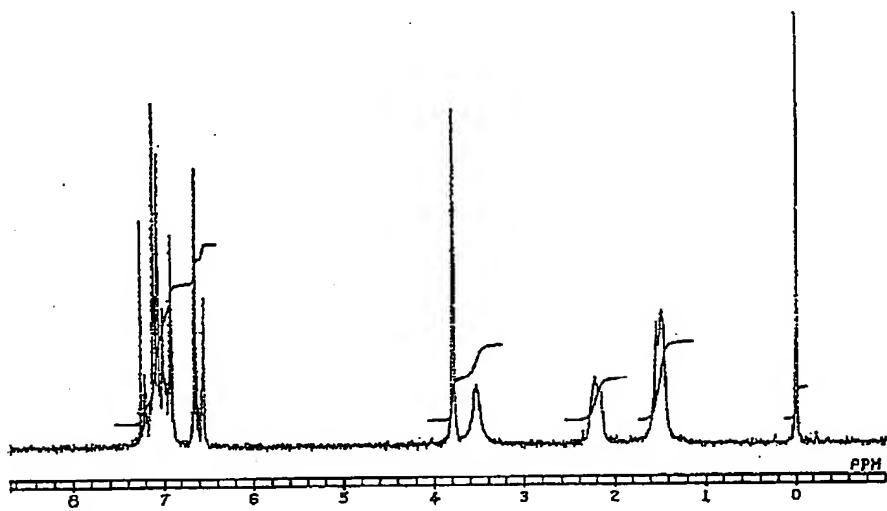
【図2】



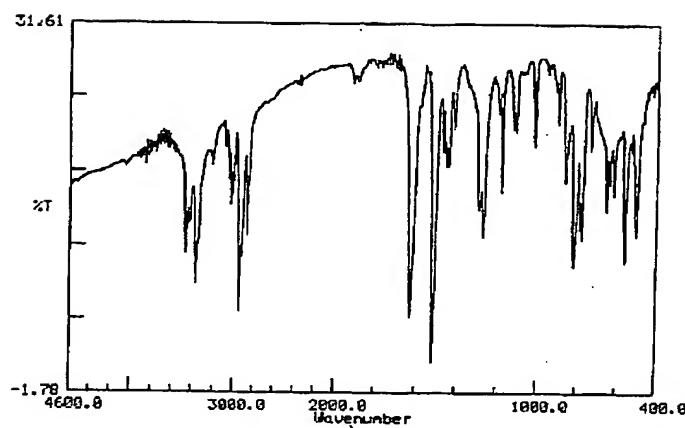
【図3】



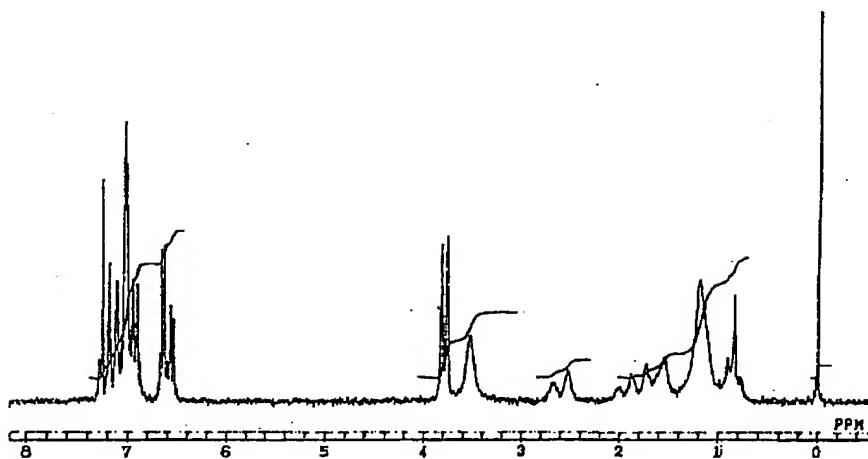
【図4】



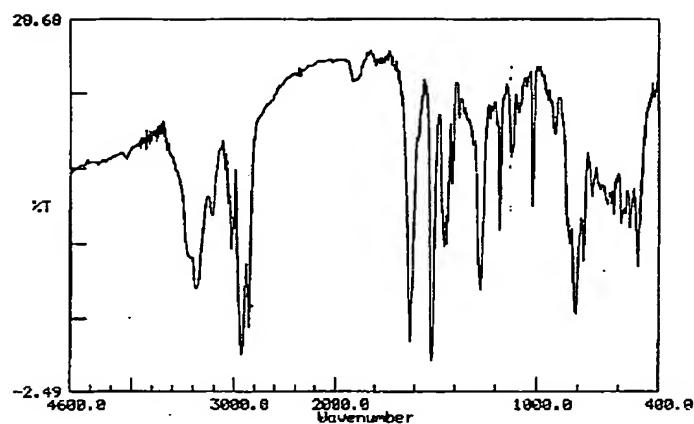
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
C 0 8 G 73/10

識別記号 NTF
庁内整理番号 9285-4J
F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.